

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-164251

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int. Cl. C09K 19/40
C08G 77/60
G02F 1/13

(21)Application number : 11-352030

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP
NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 10.12.1999

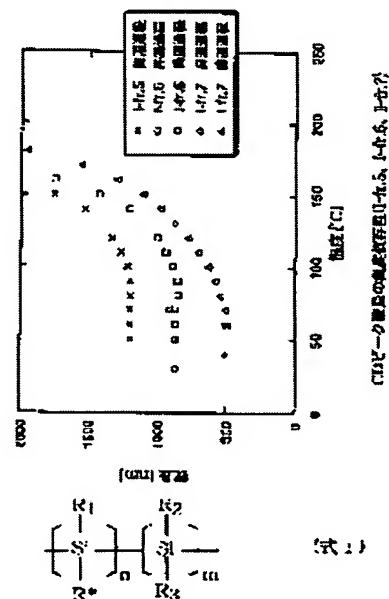
(72)Inventor : WATANABE JUNJI
FUJIKI MICHIBA
KAMEE HIROYUKI

(54) CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL MATERIAL COMPRISING OPTICALLY ACTIVE HOMO- OR COPOLYMER POLYSILANES HAVING OPTICALLY ACTIVE ALKYL GROUP HAVING BRANCHED STRUCTURE AT β - POSITION AND IN RIGID ROD-LIKE HELICAL STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cholesteric liquid crystal comprising an optically active organic silicon high-molecular polymer.

SOLUTION: This cholesteric liquid crystal comprises the optically active organic silicon high-molecular polymer represented by a structural formula of the formula 1 [wherein, R1 and R2 are each same or different 2-22C alkyl or an aralkyl having a phenyl at the terminus of a 2-22C alkyl; R3 is a chiral alkyl having a branched structure at the β -position; R* is a chiral alkyl having a branched structure at the β -position in (S)-type and/or (R)-type, with the proviso that when the (S) and the (R) coexist, the content of either one is at least 1% more than that of the other; and m is ≥ 0 , (n+m) is 10-50,000 and n/(n+m) is ≥ 0.01], and having a rigid rod-like helical structure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3726229

[Date of registration]

07. 10. 2005

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

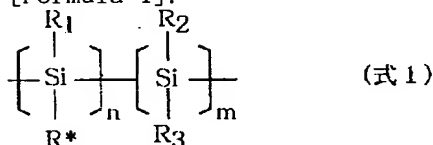
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is expressed with the following (formula 1) structure expression, and is

[Formula 1].



The inside R1 and R2 of [type is the same or the aralkyl radical which differs and has a phenyl group at the alkyl group of C2-C22, or the end of C2-C22. R3 is an achiral alkyl group which has branching structure in beta-location. R* shows the chiral alkyl group which has branching structure in beta-location, and when (R) coexists with a left-hand mold (S) or/and a right-hand mold (R), however (S), many either is contained at least 1% or more. $m \geq 0$ and $(n+m)$ are 10-50000, and $n/(n+m) \geq 0.01$.] Cholesteric liquid crystal which consists of an optical-activity organic silicon macromolecule polymer of helical upright rod-like structure.

[Claim 2] Cholesteric liquid crystal which consists of an optical-activity organic silicon macromolecule polymer of the upright cylindrical helical structure according to claim 1 characterized by $(n+m)$ being 10-100.

[Claim 3] the same the inside R1 and R2 of a formula -- or -- differing -- the alkyl group of C8-C18, $m = 0$, a left-hand mold (S), or/and a right-hand mold (R) -- [-- however, when (R) coexists with (S), many either is contained at least 1% or more.] Cholesteric liquid crystal which consists of an optical-activity organic silicon macromolecule polymer of the upright cylindrical helical structure according to claim 1 or 2 which comes out and is characterized by a certain thing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is polysilane which skeletal structure becomes only from Si, and has one chiral alkyl group to which at least 1% or more of Si of Si which constitutes this frame has branching structure in beta-location, and all Si except said has been saturated by the alkyl group which has a phenyl group at an organic achiral radical especially an alkyl group, or the end, and is related with the cholesteric liquid crystal which consists of an optical-activity organic silicon macromolecule polymer of the upright cylindrical helical structure where Si which constitutes skeletal structure is 10-50000. Said optical-activity organic silicon macromolecule polymer is used as a tetrahydrofuran solution to it being uprightly cylindrical (0.1 - 0.2 g/vol%), and when the helical polysilane in which the viscosity index (α) (a concrete measuring method is shown later.) measured at 30 degrees C is at least 1.3, and has die length of about 2 micrometers with an atomic force microscope (AFM) is observed, the structure which the very long cylindrical segment combined by the kink section is shown. Cholesteric-liquid-crystal nature is brought about by the configuration by which the chemical structure of said organic silicon macromolecule polymer is characterized.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a conventional technique, about an optical-activity organic silicon macromolecule polymer and a copolymer technique The above-mentioned polymer, its manufacturing method, and the resist ingredient of positive types (photolysis mold etc.), The column ingredient with enantiomer molecular recognition ability for high performance chromatography (HPLC) or gas chromatographies (GC), Or since the interaction between chains can be disregarded, as model matter for fundamental researches of the light and the electric physical properties of a single dimension quantum wire semi-conductor, the application to the physical properties as exciton matter or research of a function has been considered. As reference which has reported said technique, at least gamma can mention JP, 11-158288, A as JP, 10-226727, A, JP, 9-40783, A, and a chiral alkyl group as what has reported the optical-activity organic silicon macromolecule using what is asymmetrical carbon as reference which has reported JP, 7-33784, A which indicated the technique about an organic silicon compound, JP, 6-306087, A, and a copolymer technique.

[0003] Each molecular-weight-distribution property of an organic silicon polymer given in said reference is bimodality (bimodal). Moreover, when the optical-activity organic silicon giant-molecule polymer and copolymer which are mentioned with said conventional technique have a chiral radical in a side chain, taking a RASEN pitch and stiffness giant-molecule structure is known.

[0004] As other examples of a polymer with the above upright cylindrical helical structures Long n-alkyl chain, Polyglutamic acid with n-decyl group for example, by Watanabe etc. It is reported (). [reference 1. Thermotropic] polypeptides. 1. Investigation of cholesteric mesophase properties of poly(γ -methyl D-glutamate-co- γ -hexyl D-glutamate)s (with Y. Fukuda, R. Gehani and I. Uematsu), Macromolecules, 17, and 1004(1984): 2. Thermotropic polypeptides. 2. Molecular packing

and thermotropic behavior of poly(L-glutamates) with long n-alkyl sidechains (with H. Ono, A. Abe and I. Uematsu), *Macromolecules*, 18, and 2141(1986):3. Thermotropic polypeptides. 6. On cholesteric mesophase with Grandjean texture and its solidification () [with] T. Nagase, H. Itoh, and T. Ishii and T. Satoh *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* and 160, 432(1988):4. Thermotropic liquid crystals in polypeptides In "Ordering in Macromolecular Systems", A. Teramoto, M. Kobayashi and T. Norisue, Eds., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p99-108 (1994). Moreover, in here, the report that not only a cholesteric-liquid-crystal property but hexagonal KARAMUNA and a smectic phase are observed is carried out by the polyglutamic acid which has a long-chain alkyl group more than n-decyl group. Moreover, when the description of said macromolecule cholesteric liquid crystal is in the place which can fix cholesteric-liquid-crystal structure as a film and there is the plane orientation effectiveness based on the stiffness of a molecule, preparation of a liquid crystal phase is also simplified. Furthermore, advance of the cholesteric screw type voice change by having the thermotropic cholesteric-liquid-crystal nature of high temperature dependence, however temperature jump is very slow, for example, this thing is reported by about 10-degree C temperature jump for about ten minutes. In addition, the property of cholesteric liquid crystal and various applications are mentioned.

[0005] Furthermore, it is reported like said polyglutamic acid upright or some that other thermotropic liquid crystal nature and lyotropic liquid crystal nature are shown also in the cellulose and the poly isocyanate which are a half-upright polymer, and all aromatic series polymers. By the way, it is supposed that it is what liquid crystal is characterized in the form and how to be located in a line of the molecule which mainly constitutes it. And it is because there is an atomic group which it is also known that many things which show liquid crystal are rod-like molecules, it will be supposed [atomic group] that [equivalent to said right-hand mold (R) or a left-hand mold (S)] and this structure which can be twisted on the right or the left are originated in the asymmetry of a molecule if a molecule is piled up in cholesteric liquid crystal, and generates torsion. Such a molecule is called the chiral molecule.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the optical-activity organic silicon macromolecule polymers of upright cylindrical helical structure took torsion structure, this invention person etc. considered it that there will be some said organic silicon macromolecule polymers which have a useful liquid crystal property from the description of the structure. Therefore, the technical problem of this invention is finding out the optical-activity organic silicon macromolecule polymers which show liquid crystallinity, and is finding out a liquid crystal property still more peculiar to this macromolecule. While inquiring about the property of the optical-activity organic silicon macromolecule polymer currently mentioned with said conventional technique, and a copolymer technique, this invention person etc. classified to the thing of the molecular weight which divided the molecule which is not that in the bimodal state and constitutes said polymer, and considered observing the property of the classified polymer. Then, it is because the polymer appropriate for the purpose is compoundable if needed if the approach of obtaining alternatively the field of the molecule in which the property is shown is established.

[0007] Therefore, although processing which classifies the optical-activity organic silicon macromolecule polymers compounded by the conventional approach was carried out and the property was observed for every thing of the divided molecular weight according to the technique of said research, the polymer with upright cylindrical helical structure found out having a very unique property, i.e., a liquid crystallinity property, starting with observing the temperature change and optical property of what has comparatively small molecular weight of a bimodal polymer. And when the optical-activity organic silicon macromolecule polymer of upright cylindrical helical structure was observed by AFM, that the structure of the molecule has the structure which a very long segment combines in the kink (break point) section, and such a molecule were used as the tetrahydrofuran solution (0.1 - 0.2 g/vol%), and it discovered that the viscosity index measured at 30 degrees C had at least 1.3 (about a measuring

method, it mentions later). Furthermore, various applications can be considered that the property over wavelength changes a lot by the difference in molecular weight, by the ability raising temperature and changing a wavelength property, etc. For example, if I-fr5 which is a fraction with big molecular weight is used, the use as a liquid crystal tunable filter of infrared light (1550nm used for optical communication and 1300nm) can be considered.

[0008] Said viscosity determination is shown below.

1. The GPC-VISCO method (Gel Permeation Chromatograph-Viscometer law) principle GPC method is a kind of liquid chromatography which separates a macromolecule chain by the difference in molecule size (hydrodynamic volume). It is the technique of carrying out sequential count of the limiting viscosity, molecular weight, and content of a solution, and finally acquiring the information about the molecular weight property and viscosity property of a high polymer by incorporating a viscosity detector (VISCO) and a differential refractometer (RI), and measuring retention volume for the limiting viscosity and the refractive-index difference of a polymer solution by which size judgment was carried out by GPC later on.

2. Measuring Condition GPC:150-C Mold Gel Permeation Chromatography (GPC) (Product made from Waters)

Column: TSKgelGMHXL (the bore of 7.8mm, die length of 30cm, and 3) (TOSOH make)

Solvent: Toluene (SN42 - 45 Nakarai Tesuku make)

The rate of flow: 1.0 mL/min (observation 1.024 mL/min)

temperature: -- 70-degree-C sample concentration: -- 1:0.2877 w/v% (70 degrees C)

Solubility: Full dissolution (about 70 degree-Cx 15 minutes)

Filtration: Metal filter 0.5micrometer (product made from Waters)

injection rate: -- 800microL detector: --x[32] 40% (product made from Waters) of differential refractometer RI sensibility

Molecular-weight proofreading: 10 Single molecule polystyrene of a seed (TOSOH make)

VISCO:H502a mold Viscosity detector (product made from VISCOTEK)

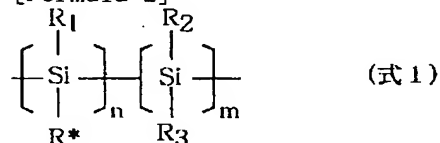
Capillary tube: 0.5mm(bore) x61cm (die length)

temperature: -- 70-degree-C data-processing: -- GPC-VISCO data-processing-system UNICAL Ver.4.05 (product made from VISCOTEK)

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is [0010] expressed with the following (formula 1) structure expression.

[Formula 2]



[0011] The inside R1 and R2 of [type is the same or the aralkyl radical which differs and has a phenyl group at the alkyl group of C2-C22, or the end of C2-C22. R3 is an achiral alkyl group which has branching structure in beta-location. R* shows the chiral alkyl group which has branching structure in beta-location, and when (R) coexists with a left-hand mold (S) or/and a right-hand mold (R), however (S), many either is contained at least 1% or more. m>=0 and n+m are 10-50000, and n/(n+m) >=0.01.] It is cholesteric liquid crystal which consists of an optical-activity organic silicon macromolecule polymer of upright cylindrical helical structure. Preferably, the above (n+m) is 10-1000. It is cholesteric liquid crystal which consists of an optical-activity organic silicon macromolecule polymer of the upright cylindrical helical structure more preferably characterized by being 40-100. Still more preferably the same the inside R1 and R2 of a formula -- or -- differing -- the alkyl group of C8-C18 -- it is -- m= 0 -- it is -- a left-hand mold (S) or/and a right-hand mold (R) -- [-- however, when (R) coexists with (S), many either is contained at least 1% or more.] It is cholesteric liquid crystal which consists of an optical-activity organic silicon macromolecule polymer of the upright cylindrical helical structure which comes out and is characterized by a certain thing.

[0012]

[The mode of operation of this invention] This invention is explained more to a detail.

A. Although the chemical structure of the optical-activity organic silicon macromolecule polymers which show cholesteric liquid crystal is as having indicated as the above (formula 1), 1. of them is a homopolymer, and 2. is a copolymer, and a copolymer is divided roughly and divided into two kinds of macromolecule copolymer systems.

a. -- the optical-activity dichlorosilane and the optically inactive dichlorosilane to which one corresponds -- ** -- what compounds the optical-activity polysilane copolymer which is carrying out demineralization copolymerization with toluene Nakakane group sodium, and corresponds -- it is -- b. -- another system is carrying out demineralization copolycondensation of corresponding (S)-arrangement optical-activity dichlorosilane and (R)-arrangement optical-activity dichlorosilane to toluene Nakakane group sodium, and compounds a corresponding optical-activity polysilane copolymer. If a tee uses the thing in beta location as an optical-activity organic substituent which is used in the case of which, there is neither racemization in Na demineralization condensation reaction process nor fear of a transition reaction, and since extent of the steric hindrance between the silicon monomers at the time of a condensation reaction is also comparatively small, the optical-activity chain-like organic polysilane of the amount of macromolecules will generate easily. moreover, a pole -- about little beta -- chiral carbon -- the principal chain of the organic whole polysilane polymer of a chain-like frame -- almost -- an one direction -- and it is known that the effectiveness fixed in the helix of constant pitch is remarkable.

[0013] therefore, the thing for which the organic radical of the side chain combined with Si of a chain-like frame is chosen appropriately -- further -- polymerization degree and a formula 1 -- setting (n+m) -- liquid crystallinity should be excellent in the structure of the organic whole polysilane polymer by making it suitable Composition of a polymer can be made according to the approach of a publication in the above mentioned reference.

[0014] B. Extract the bimodal polymer obtained by the manufacture approach of optical-activity organic silicon macromolecule polymers given in said well-known reference in this invention as a polymer of the molecule field divided using the combination of a suitable solvent. What blended alcohol or little water, such as toluene which is the solvent of said polymers, isopropyl alcohol which is the poor solvent of said polymer, ethanol, and a methanol, as a division solvent so that solubility might be adjusted can be used.

C. The liquid crystal ingredient of this invention can design a filter with desired circular polarization of light reflection, if molecular weight is appropriately designed so that I may be understood also from drawing 1. And said absorption property is switchable with temperature control. said temperature dependence (temperature up) when raising temperature, although the temperature (critical temperature) which starts change linearly [the temperature dependence of said absorption property] with molecular weight differs, and the temperature dependence (temperature fall) when descending -- the same -- if it puts in another way, a property without residual distortion is shown. Moreover, drawing 2 adds the data of circular polarization of light reflectivity to drawing 1. Although drawing 3 and 4 observe the temperature dependence of the circular dichroism of the HERUKARU structure of the optical-activity organic silicon macromolecule polymer molecule principal chain of upright cylindrical helical structure, they show that it is substantially temperature-independent. If it puts in another way, the temperature dependence by said polymer shows changing [the pitch of RASEN of the polysilane molecule of an upright cylindrical helical structure] ****. Drawing 5 is what measured the earliness of advance of the RASEN gestalt (pitch) change at the time of jumping the temperature of the polymer of I-fr.7 from 70 degrees C to 110 degrees C, and shows that change is mostly completed in about 2 minutes.

[0015]

[Example] Composition of the n-DESHIRU-(S)-2-methylbutyl dichlorosilane which is an example 11. raw material monomer.

A. Magnesium 3.9g (0.16mmol) was put into the dry three necked flask (300mL), and the

argon permutation of the inside of a flask was carried out.

this after pouring in THF(tetrahydrofuran)50mL and heating at 70 degrees C -- dibromo butane -- small quantity -- in addition, it agitates and a magnesium front face is activated. From a dropping funnel, 1-chloro-(S)-2-methyl-butane 14.3g (0.13 mols) is dropped, and it agitates for 2 hours, and lowers to a room temperature after that. The Grignard reagent was obtained. B. Put n-decyltrichlorosilane 44.25g (0.16 mols) into the dry three necked flask (300mL) with THF50mL. After carrying out a temperature up to 60 degrees C, the TNF solution of the Grignard reagent obtained at A. process is dropped slowly. Pressure filtration of the product was carried out and 32.62g of presentation living things was obtained. The vacuum distillation (0.8mmHg) machine generated this using the difference between the boiling point [100 degrees C (0.8mmHg)] of the quality of the specified substance (the above-mentioned dichlorosilane), and the boiling point [130 degrees C (0.8mmHg)] of the trichlorosilane of the above-mentioned raw material. Dehydration deaeration is fully carried out and argon inert gas replacement of the inside of synthetic A. reaction container of II. polysilane is carried out. 18-crown ether -6 (34.0mg) is put into said reaction container, and it heats at 120 degrees C (on an oil bath). 0.3g (12.84mmol) of metallic sodium and dehydration toluene 50ml were put into the reaction container. Said raw material monomer 2.0g (6.42mmol) is dropped slowly, agitating. Whenever viscosity becomes high, dehydration toluene is added and viscosity is lowered. Pressure filtration of the reaction mixed solution is carried out after 2-hour churning. The polymers before purification were molecular weight 1 million [about] and bimodality (Bimodal) which has [about 50,000] a peak.

B. Purification (judgment of a polymer)

A. Reprecipitate by isopropyl alcohol and ethanol and carry out sequential extraction of the toluene solution of the polymer which the process ended from the thing of the amount of macromolecules. Fraction I-fr.1-I-fr.5 of Table 1 are first extracted by pressure filtration and the vacuum drying.

C. Subsequently make the remaining solution reprecipitate with a methanol. Fraction I-fr.6 of Table 1 are extracted by pressure filtration and the vacuum drying. The polymerization degree (n in a formula 1 and m are 0) of I-fr.6 is about 40.

D. Make it reprecipitate bywater finally. Fraction I-fr.7 of Table 1 are extracted by pressure filtration and the vacuum drying. The polymerization degree (n in a formula 1) of I-fr.7 is about 58.

[0016]

[Table 1]

実施例で合成したポリマー

	M_n	M_w	M_w/M_n	Fraction [%]
I-fr.1	1.05×10^6	1.42×10^7	13.5	
I-fr.2(二峰性)	6.86×10^5	1.50×10^7	2.18	74.9
	2.41×10^5	2.95×10^5	1.22	25.1
I-fr.3(二峰性)	8.34×10^5	1.92×10^7	2.30	98.0
	1.41×10^5	1.74×10^5	1.23	2.0
I-fr.4	5.32×10^4	7.02×10^4	1.32	
I-fr.5	2.24×10^4	2.68×10^4	1.20	
I-fr.6	1.35×10^4	1.65×10^4	1.22	
I-fr.7	9.35×10^3	1.11×10^4	1.19	
I-fr.8	4.73×10^3	6.43×10^3	1.35	

精製する前の分子量

I: bimodal	$M_n=6.25 \times 10^4$	$M_w=2.90 \times 10^5$
Peak1	$M_n=1.40 \times 10^4$	Peak2 $M_n=8.57 \times 10^4$
	$M_w/M_n=2.24$	$M_w/M_n=2.95$
	(63.5%)	(36.5%)

(M_n :数平均分子量, M_w :重量平均分子量)

[0017] Drawing 1 shows the temperature dependence of the relation of the CD reflective peak wavelength of the cholesteric-liquid-crystal polymer of preparative isolation polymer I-fr.5, I-fr6, and I-fr7 and average molecular weight in said table 1, and the cholesteric-liquid-crystal polymer of each average molecular weight. There is a critical value in the temperature dependence of a cholesteric-liquid-crystal polymer, and it is

guessed that the one of a critical value where average molecular weight is smaller is low. Drawing 2 shows the relation of the magnitude (reinforcement) of the circular dichroism in each temperature of CD reflective peak wavelength of the cholesteric-liquid-crystal polymer of I-fr7 of drawing 1. When drawing 5 observed the responsibility over the temperature jump of the circular dichroism of the cholesteric-liquid-crystal polymer of I-fr7 and the temperature jump of the temperature was carried out from 70 degrees C at 110 degrees C, it was observed that advance of circular dichroism is completed in about 2 minutes. This property observes one evaluation as a tunable filter of cholesteric liquid crystal.

[0018]

[Effect of the Invention] As stated above, an upright cylindrical helical structure optical-activity gay with the optical-activity alkyl group at least whose beta- is branching structure, or copolymerization polysilane brings about the outstanding effectiveness that various applications, for example, the cholesteric-liquid-crystal ingredient which can be used as a tunable filter, can be offered, by designing a mean molecular weight suitably.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-164251

(P2001-164251A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
C 0 9 K 19/40		C 0 9 K 19/40	4 H 0 2 7
C 0 8 G 77/60		C 0 8 G 77/60	4 J 0 3 5
G 0 2 F 1/13	5 0 0	G 0 2 F 1/13	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-352030

(22) 出願日 平成11年12月10日 (1999. 12. 10)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 渡辺 順次

神奈川県茅ヶ崎市今宿749-85

(72) 発明者 藤木 道也

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴視

最終頁に続く

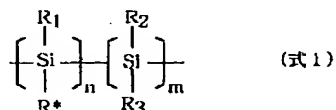
(54) 【発明の名称】 β -位が分岐構造である光学活性アルキル基を持つ剛直棒状ヘリカル構造光学活性ホモまたは共重合ポリシラン類からなるコレステリック液晶材料

(57) 【要約】

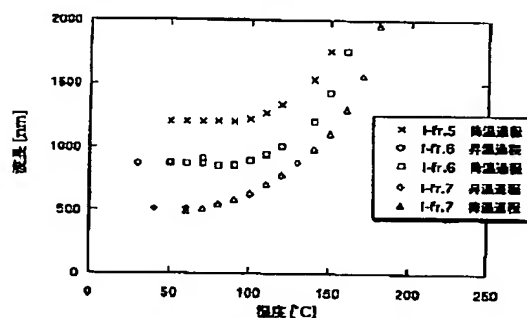
【目的】 光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶の提供

【構成】 下記(式1)の構造式で表され

【化1】



〔式中 R_1 及び R_2 は同一又は異なり、 $C_2 \sim C_{22}$ のアルキル基または $C_2 \sim C_{22}$ の末端にフェニル基を有するアラルキル基であり。 R_3 は β -位置に分岐構造をもつアキラルなアルキル基であり。 R^* は β -位置に分岐構造をもつキラルなアルキル基を示し、左手型(S)または/および右手型(R)、但し、(S)と(R)が共存する場合には少なくとも1%以上どちらかが多く含まれている。 m は ≥ 0 、 $(n+m)$ は10~50000、そして $n/(n+m) \geq 0.01$ である。〕、剛直棒状のヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶

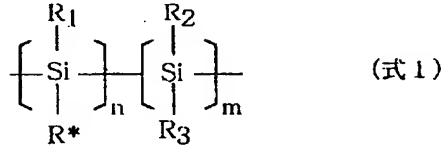


CDピーク強度の温度依存性 (I-fr.5, I-fr.6, I-fr.7)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記(式 1)の構造式で表され

【化 1】



(式中 R_1 及び R_2 は同一又は異なり、 $C_2 \sim C_{22}$ のアルキル基または $C_2 \sim C_{22}$ の末端にフェニル基を有するアラルキル基であり。 R_3 は β -位置に分岐構造をもつアラルキル基であり。 R^* は β -位置に分岐構造をもつキラルなアルキル基を示し、左手型(S)または/および右手型(R)、但し、(S)と(R)が共存する場合には少なくとも 1%以上どちらかが多く含まれている。 m は ≥ 0 、 $(n+m)$ は $10 \sim 50000$ 、そして $n/(n+m) \geq 0.01$ である。) 剛直棒状のヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶。

【請求項 2】 $(n+m)$ が $10 \sim 100$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶。

【請求項 3】 式中 R_1 及び R_2 は同一又は異なり、 $C_8 \sim C_{18}$ のアルキル基、 $m = 0$ 、左手型(S)または/および右手型(R)〔但し、(S)と(R)が共存する場合には少なくとも 1%以上どちらかが多く含まれている〕であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、骨格構造が Si のみからなるポリシランであり、該骨格を構成する Si の少なくとも 1% 以上の Si が β -位置に分岐構造をもつキラルなアルキル基を 1 つ持ち、前記以外の Si はすべてアキラルな有機基、特にアルキル基または末端にフェニル基を有するアルキル基により飽和されており、骨格構造を構成する Si が $10 \sim 50000$ である剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶に関する。剛直棒状とは、前記光学活性有機シリコン高分子重合体をテトラヒドロフラン溶液とし(0.1~0.2g/vol%)、30℃で測定した粘度指数(α) (具体的測定法は後に示す。)が少なくとも 1.3 であり、原子間力顕微鏡(AFM)で約 2 μ m の長さを持つヘリカルポリシランを観察した場合、キンク部により非常に長い棒状セグメントが結合した構造を示すものである。コレステリック液晶性は、前記有機シリコン高分子重合体の化学構造を特徴づける構成によってもたらされるものである。

【0002】

【従来技術】 従来技術として、光学活性有機シリコン高分子重合体および共重合体技術については、上記重合体、その製造法、およびボジ型(光分解型など)のレジスト材料、エナンチオマー分子認識能をもつ高速液体クロマトグラフィー(HPLC)やガスクロマトグラフィー(GC)用のカラム材料、あるいは鎖間相互作用が無視することができることから一次元量子細線半導体の光・電気物性の基礎研究用モデル物質として、励起子物質としての物性や機能の研究への応用が検討されてきた。前記技術を報告している文献として、有機シリコン化合物に関する技術を記載した特開平 7-33784 号公報、特開平 6-306087 号公報、また共重合体技術を報告している文献として、特開平 10-226727 号公報、特開平 9-40783 号公報、またキラルアルキル基として γ 位が不斉炭素であるものを用いた光学活性有機シリコン高分子を報告しているものとして特開平 11-158288 号公報を挙げることができる。

【0003】 前記文献に記載の有機シリコン重合体は、分子量分布特性がいずれも二峰性(bimodal)である。また、前記従来技術で挙げられている光学活性有機シリコン高分子重合体および共重合体は側鎖にキラル基を有することにより、ラセンピッチ、剛直性高分子構造をとることが知られている。

【0004】 前記のような剛直棒状ラセン構造を持つポリマーの他の例としては、長い n -アルキル鎖、例えば n -デシル基を持つポリグルタミン酸が渡辺等によって報告されている(文献 1. Thermotropic polypeptides.

1. Investigation of cholesteric mesophase properties of poly(γ -methyl D-glutamate-co- γ -hexyl D-glutamate)s (with Y. Fukuda, R. Gehani and I. Uematsu), Macromolecules, 17, 1004 (1984) : 2. Thermotropic polypeptides. 2. Molecular packing and thermotropic behavior of poly(L-glutamates) with long n -alkyl sidechains (with H. Ono, A. Abe and I. Uematsu), Macromolecules, 18, 2141 (1986) : 3. Thermotropic polypeptides. 6. On cholesteric mesophase with Grandjean texture and its solidification (with T. Nagase, H. Itoh, T. Ishii and T. Satoh) Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160, 432 (1988) : 4. Thermotropic liquid crystals in polypeptides In "Ordering in Macromolecular Systems", A. Teramoto, M. Kobayashi and T. Norisue, Eds., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p99-108 (1994)). また、ここにおいて、 n -デシル基以上の長鎖のアルキル基を有するポリグルタミン酸では、コレステリック液晶特性ばかりでなくヘキサゴナルカラムナールおよびスメクチック相が観察されるとの報告がされている。また、前記高分子コレステリック液晶の特徴は、コレステリック液晶構造をフィルムとして固定できるところにあり、かつ、分子の剛直性にに基づく面配向効果があることにより、液晶相の調製も簡単であ

るとされている。更に高い温度依存性のサーモトロピック・コレステリック液晶性を持つこと、しかし温度ジャンプによるコレステリックらせん形態変化の進行は非常にゆっくりである、例えば約10℃の温度ジャンプでは十数分かかることが報告されている。この他にも、コレステリック液晶の特性と、種々の用途に言及している。

【0005】更に、前記ポリグルタミン酸と同様に、いくつかの他の剛直または半剛直ポリマーである、セルロース、ポリイソシアネート、および全芳香族ポリマーにおいても、サーモトロピック液晶性、およびリオトロピック液晶性を示すことが報告されている。ところで、液晶を特徴づけるものは、主としてそれを構成する分子の形とその並び方にあるとされている。そして、液晶を示す多くのものは棒状の分子であることも知られており、コレステリック液晶では分子を重ねると右または左にねじれていく〔前記右手型(R)または左手型(S)に相当〕、この構造は分子の非対称性に由来するとされ、ねじれを発生させる原子団があるためである。このような分子はカイラル分子と呼ばれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体類も、ねじれ構造を取ることから、前記有機シリコン高分子重合体類中にはその構造の特徴から、有用な液晶特性を有するものがあるのではないかと考えた。従って、本発明の課題は、液晶性を示す光学活性有機シリコン高分子重合体類を見出すことであり、更に該高分子特有の液晶特性を見出すことである。本発明者等は、前記従来技術で挙げられている光学活性有機シリコン高分子重合体および共重合体技術の特性について研究する中で、前記重合体を二峰性のままではなく、構成する分子を、区切った分子量のものに分別し、分別した重合体の特性を観察することを考えた。そうすれば、その特性を示す分子の領域を選択的に得る方法を確立すれば、目的にあった重合体を必要に応じて合成できるからである。

【0007】そのために、従来の方法で合成した光学活性有機シリコン高分子重合体類を分別する処理をし、前記研究の手法に従い、区切った分子量のもの毎に特性を観察するのであるが、二峰性ポリマーの比較的分子量の小さなものの温度変化と光学特性を観察することから始め、剛直棒状ヘリカル構造をもつ重合体が極めてユニークな特性、すなわち液晶性特性を有することを見出した。そして、剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体をAFMにより観察すると、その分子の構造は非常に長いセグメントがキンク(折点)部で結合する構造を有すること、このような分子はテトラヒドロフラン溶液(0.1~0.2g/vol%)とし、30℃で測定した粘度指数が少なくとも1.3を有することを発見した(測定法については後述)。更に、分子量の違いにより波長に対する特性が大きく変わることを、温度を上げて波

長特性を変えることができることなどにより、色々な用途を考えることができる。例えば、分子量の大きなフラクションである、I-fr5を用いれば、光通信に利用されている1550nm、及び1300nmの赤外光の液晶チューナブルフィルターとしての利用が考えられる。

【0008】前記粘度測定法を以下に示す。

1. GPC-VISCO法(Gel Permeation Chromatograph-Viscometer法)原理

GPC法は分子サイズ(流体力学的体積)の違いにより高分子鎖の分離を行う液体クロマトグラフィーの一種である。粘度検出器(VISCO)および示差屈折率計(RI)を組み入れ、GPCでサイズ分別された高分子溶液の極限粘度および屈折率差を保持容量を追って測定することにより、溶液の極限粘度、分子量および含有率を順次計算し、最終的に高分子物質の分子量特性および粘度特性に関する情報を得る手法である。

2. 測定条件

GPC: 150-C型 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)(Waters製)

20 カラム: TSKgel GMHXL(内径7.8mm,長さ30cm,3本)(東ソー製)

溶剤: トルエン(SN42~45ナカライテスク(株)製)

流速: 1.0mL/min(実測1.024mL/min)

温度: 70℃

試料濃度: 1:0.2877w/v%(70℃)

溶解性: 完全溶解(約70℃×15分)

ろ過: 金属フィルター0.5μm(Waters製)

注入量: 800μL

検出器: 示差屈折率計RI感度32x, 40%(Waters製)

30 分子量校正: 10種の単分子ポリスチレン(東ソー製)

VISCO: H502a型 粘度検出器(VISCOTEK製)

キャピラリー: 0.5mm(内径)×61cm(長さ)

温度: 70℃

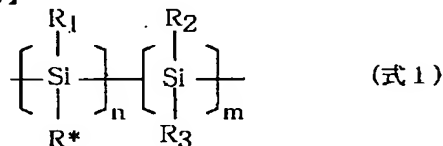
データ処理: GPC-VISCOデータ処理システムUNICAL Ver. 4.05(VISCOTEK製)

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(式1)の構造式で表される

【0010】

40 【化2】



【0011】〔式中R₁及びR₂は同一又は異なり、C₂~C_nのアルキル基またはC₂~C_nの末端にフェニル基を有するアラルキル基であり。R₃はβ-位置に分岐構造をもつアキラルなアルキル基であり。R^{*}はβ-位置に分岐構造をもつキラルなアルキル基を示し、左手型

(S) または／および右手型(R)、但し、(S) と (R) が共存する場合には少なくとも 1% 以上どちらかが多く含まれている。 m は ≥ 0 、 $n+m$ は 10~50000、そして $n/(n+m) \geq 0.01$ である。) 剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶である。好ましくは、前記 $(n+m)$ が 10~1000。より好ましくは、40~100であることを特徴とする剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶であり、更に好ましくは、式中 R_1 及び R_2 は同一又は異なり、 $C_8 \sim C_{18}$ のアルキル基であり、 $m=0$ であり、左手型(S) または／および右手型(R) (但し、(S) と (R) が共存する場合には少なくとも 1% 以上どちらかが多く含まれている。) であることを特徴とする剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体からなるコレステリック液晶である。

【0012】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。

A. コレステリック液晶を示す光学活性有機シリコン高分子重合体類の化学構造は、前記(式1)として記載したとおりであるが、それらは、

1. はホモポリマーであり、
2. は共重合体であり、共重合体は大別して二種類の高分子共重合体系に分けられる。
 - a. 一つは、対応する光学活性ジクロロシランと光学不活性ジクロロシランをとトルエン中金属ナトリウムと脱塩共重合することで、対応する光学活性ポリシラン共重合体を合成するものであり、
 - b. もう一つの系は、対応する(S)-配置光学活性ジクロロシランと(R)-配置光学活性ジクロロシランをとトルエン中金属ナトリウムと脱塩共重合縮合することで、対応する光学活性ポリシラン共重合体を合成するものである。いずれの場合においても、使用する光学活性有機置換基として分岐部が β 位置にあるものを用いると、Na脱塩縮合反応過程でのラセミ化や転移反応の恐れがなく、また、縮合反応時のシリコンモノマー間の立体障害の程度も比較的小さいため、高分子量の光学活性鎖状有機ポリシランが容易に生成する。また、極少量の β 位キラル炭素が鎖状骨格の有機ポリシラン重合体全体の主鎖をほとんど一方向にかつ一定ピッチのヘリックスに固定化する効果が顕著であることが知られている。

【0013】従って、鎖状骨格のSiに結合させる側鎖の有機基を適切に選択すること、更に重合度、式1において $(n+m)$ を適切にすることにより、有機ポリシラン重合体全体の構造を液晶性の優れたものとすることができる。重合体の合成は、前記した文献に記載の方法に準じてなし得る。

【0014】B. 本発明では、前記公知文献に記載の光学活性有機シリコン高分子重合体類の製造方法により得られた、二降性ポリマーを適当な溶媒の組み合わせを用

いて分割された分子領域のポリマーとして採取する。分割溶媒としては、前記重合体類の溶剤であるトルエンと前記ポリマーの貧溶媒であるイソプロピルアルコール、エタノール、メタノールなどのアルコールあるいは少量の水を、溶解性を調節するように配合したものを使用できる。

C. 本発明の液晶材料は、図1からも理解されるように、分子量を適切に設計すれば、所望の円偏光反射を持ったフィルターを設計できる。そして、温度制御によって前記吸収特性をスイッチできる。分子量によって前記吸収特性の温度依存性の直線的に変化を開始する温度(臨界温度)は異なるが、温度を上げるとき(昇温)の前記温度依存性と、降下するとき(降温)の温度依存性が同じ、換言すれば残留歪みがない特性を示す。また、図2は図1に円偏光反射強度のデータを加えたものである。図3及び4は、剛直棒状ヘリカル構造の光学活性有機シリコン高分子重合体分子主鎖のヘルカル構造の円偏光二色性の温度依存性を観察したものであるが、実質的に温度依存性がないことを示す。換言すれば、前記重合体による温度依存性は、剛直棒状ラセン構造のポリシラン分子のラセンのピッチが変わることによるを示す。図5は、I-fr. 7の重合体の温度を70℃から110℃にジャンプした場合のラセン形態(ピッチ)変化の進行の早さを測定したもので、2分程度でほぼ変化が完了することを示す。

【0015】

【実施例】実施例1

I. 原料モノマーであるn-デシル-(S)-2-メチルブチルジクロロシランの合成。

A. 乾燥した三口フラスコ(300mL)にマグネシウム3.9g(0.16mmol)を入れ、フラスコ内をアルゴン置換した。

THF(テトラヒドロフラン)50mLを注入し70℃に加熱した後、これにジプロモブタンを少量加えて攪拌し、マグネシウム表面を活性化する。滴下ロートより1-クロロ-(S)-2-メチルブタン14.3g(0.13mol)を滴下し、2時間攪拌し、その後室温まで下げる。グリニヤル試薬を得た。B. 乾燥した三口フラスコ(300mL)にTHF50mLと、n-デシルトリクロロシラン44.25g(0.16mol)を入れる。60℃に昇温させた後、A.工程で得られたグリニヤル試薬のTNF溶液をゆっくり滴下する。生成物を加圧ろ過して組成物32.62gを得た。これを、減圧蒸留(0.8mmHg)器により、目的物質(上記ジクロロシラン)の沸点[100℃(0.8mmHg)]と上記原料のトリクロロシランの沸点[130℃(0.8mmHg)]との違いを利用して生成した。

II. ポリシランの合成

A. 反応容器内を十分に脱水脱気し、アルゴンガス置換する。18-クラウンエーテル6(34.0mg)を前記反応容器に入れ120℃(油浴上)で加熱する。金属ナト

リウム0.3g (12.84mmol) と脱水トルエン50ml を反応容器に入れた。攪拌しながら前記原料モノマー2.0g (6.42mmol) をゆっくり滴下する。粘度が高くなるたびに脱水トルエンを加えて粘度を下げる。2時間攪拌後、反応混合溶液を加圧ろ過する。精製前のポリマーは、分子量約100万と約5万にピークを持つ二峰性 (Bimodal) であった。

B. 精製 (ポリマーの分別)

A. 工程の終了したポリマーのトルエン溶液をイソプロピルアルコール、エタノールで再沈殿して、高分子量の

ものから順次採取する。加圧ろ過、真空乾燥により先

* ず、表1のフラクションI-fr.1~I-fr.5を採取する。

C. 残った溶液を次いでメタノールにより再沈殿させる。加圧ろ過、真空乾燥により、表1のフラクションI-fr.6を採取する。I-fr.6の重合度 (式1におけるn、mは0) はおよそ40である。

D. 最後に水により再沈殿させる。加圧ろ過、真空乾燥により、表1のフラクションI-fr.7を採取する。I-fr.7の重合度 (式1におけるn) はおよそ58である。

【0016】

【表1】

	M_n	M_w	M_w/M_n	Fraction [%]
I-fr.1	1.05×10^6	1.42×10^7	13.5	
I-fr.2(二峰性)	6.86×10^5	1.50×10^7	2.18	74.9
	2.41×10^5	2.95×10^5	1.22	25.1
I-fr.3(二峰性)	8.34×10^5	1.92×10^7	2.30	98.0
	1.41×10^5	1.74×10^5	1.23	2.0
I-fr.4	5.32×10^5	7.02×10^6	1.32	
I-fr.5	2.24×10^5	2.68×10^6	1.20	
I-fr.6	1.35×10^5	1.65×10^6	1.22	
I-fr.7	9.35×10^4	1.11×10^6	1.19	
I-fr.8	4.73×10^3	6.43×10^3	1.35	
精製する前の分子量				
I: bimodal	$M_n=6.25 \times 10^5$	$M_w=2.90 \times 10^7$		
Peak1	$M_n=1.40 \times 10^6$	$M_w=8.57 \times 10^6$		
	$M_w/M_n=2.24$	$M_w/M_n=2.95$		
	(63.5%)	(36.5%)		
(M _n :数平均分子量、M _w :重量平均分子量)				

【0017】図1は、前記表1における分取ポリマーI-fr.5、I-fr6およびI-fr7のコレステリック液晶ポリマーのCD反射ピーク波長と平均分子量との関係、およびそれぞれの平均分子量のコレステリック液晶ポリマーの温度依存性を示す。コレステリック液晶ポリマーの温度依存性には臨界値があり、臨界値は、平均分子量が小さい方が低いことが推測される。図2は、図1のI-fr7のコレステリック液晶ポリマーのCD反射ピーク波長の各温度における円偏光二色性の大きさ (強度) の関係を示す。図5は、I-fr7のコレステリック液晶ポリマーの円偏光二色性の温度ジャンプに対する応答性を観察したものであり、温度を70℃から110℃に温度ジャンプした場合、ほぼ2分で円偏光二色性の進行が完了することが観察された。この特性は、コレステリック液晶のチューナブルフィルターとしての1つの評価を観察したものである。

【0018】

【発明の効果】以上述べたように、β一位が分岐構造で

ある光学活性アルキル基を持つ剛直棒状ヘリカル構造光学活性ホモまたは共重合ポリシラン類は、平均分子量を適当に設計することにより、種々の用途、例えば、チューナブルフィルターとして利用できるコレステリック液晶材料を提供できるという優れた効果をもたらす。

【図面の簡単な説明】

【図1】 I-fr5、I-fr6、I-fr7のCD反射ピーク波長と平均分子量と関係、およびそれぞれの平均分子量のコレステリック液晶ポリマーの温度依存性を示す

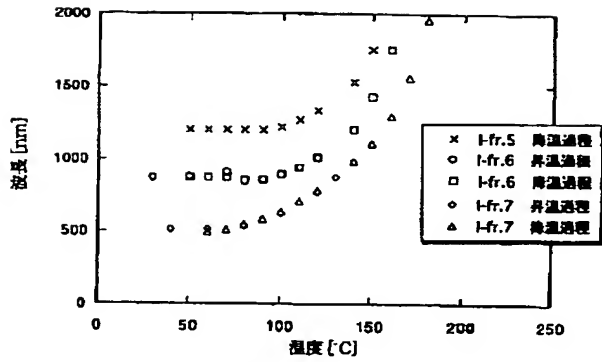
【図2】 I-fr7のCD反射ピーク波長の各温度における円偏光二色性の大きさの関係を示す

【図3】 I-fr6、I-fr7の重合体分子主鎖のヘルカル構造の円偏光二色性の温度依存性を観察

【図4】 I-fr6の重合体分子主鎖のヘルカル構造の円偏光二色性の温度依存性を観察

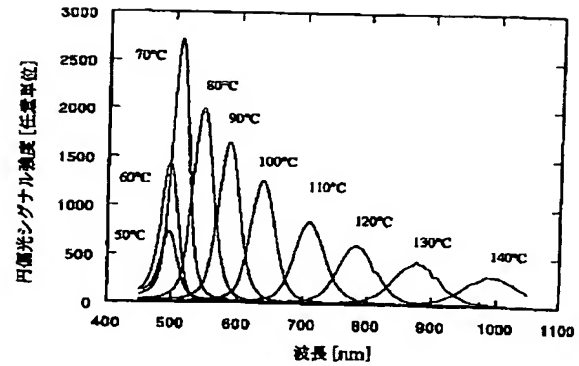
【図5】 I-fr7のコレステリック液晶ポリマーの円偏光二色性の温度ジャンプに対する応答性

【図1】



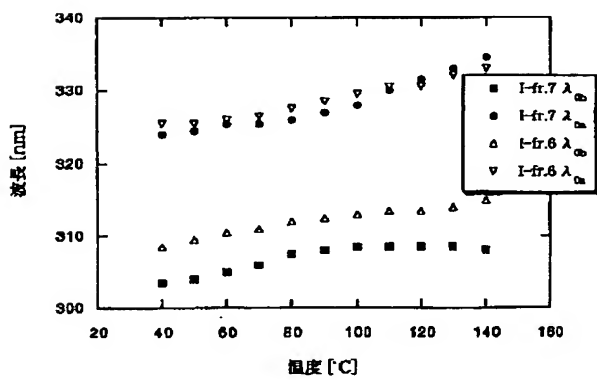
CDピーク波長の温度依存性 (I-fr.5, I-fr.6, I-fr.7)

【図2】



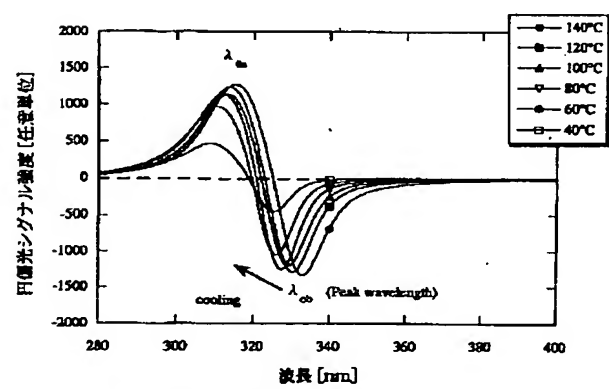
I-fr.7の円二色性測定結果 (温度50°C~140°C)

【図3】



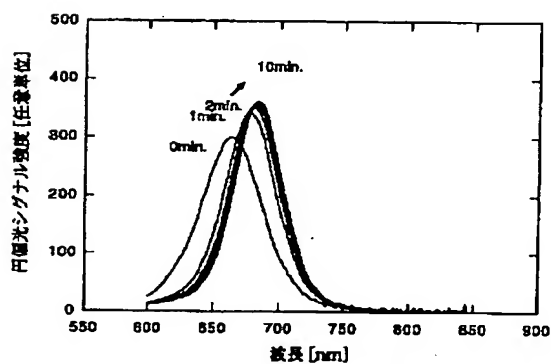
主成分によるCDピーク波長の温度依存性 (I-fr.6, I-fr.7)

【図4】



主成分による円偏光二色性スペクトル (I-fr.6)

【図5】



70°Cから110°Cまで10°C/min.で昇温した後のCDスペクトルの時間変化

フロントページの続き

(72)発明者 亀江 宏幸
東京都目黒区大岡山 1-11-17 寿荘3号
室

Fターム(参考) 4H027 BA02 BA12
4J035 JA01 LA03 LB20